

POWERED BY **Dialog****Hydroxy-aminopropane-diphosphonic acids prepn. - from beta-alanine or poly-beta-alanine and phosphorous acid-phosphorus oxychloride****Patent Assignee:** HENKEL KGAA**Inventors:** BLUM H; WORMS K H**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2702631	A	19780727				197831	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 2702631 A ( 19770122)**Abstract:**

DE 2702631 A

Prepn. of 1-hydroxy-3-amino-propane-1:1-diphosphoric acids comprises reacting body-beta-alanine or beta-alanine, where the amino gps. may be opt. substd. by lower alkyl gps., with a mixture of phosphorous acid and phosphorus oxychloride, and hydrolysing the reaction product, e.g. with water.

The POCl<sub>3</sub> may be partially replaced by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Prods. are used as complexants, effective in amts. of below stoichiometric, e.g. in water purification. The prodn. of yellow-red by-products comprising the readily flammable P-O cpds. is obviated.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2042205

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

Int. Cl. 2:

**C 07 F 9/38**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 27 02 631 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 02 631**

21

Aktenzeichen:

P 27 02 631.9

22

Anmeldetag:

22. 1. 77

43

Offenlegungstag:

27. 7. 78

30

Unionspriorität:

20 23 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von  
1-Hydroxy-3-amino-propan-1,1-diphosphonsäuren

71

Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

Blum, Helmut; Worms, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr.; 4000 Düsseldorf

**DE 27 02 631 A 1**

Patentansprüche

2702631

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxy-3-amino-propan-1,1-diphosphonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Poly-beta-Alanin oder  $\beta$ -Alanin, wobei die Aminogruppe durch niedere Alkylreste substituiert sein kann, mit einem Gemisch aus phosphoriger Säure und Phosphoroxychlorid umsetzt und anschließend das Reaktionsprodukt hydrolysiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphoroxychlorid teilweise durch  $P_2O_5$  ersetzt wird.

809830/0291

ORIGINAL INSPECTED

4000 Düsseldorf, den 18. 1. 1977  
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung  
Dr. Ar/Sr

2

2702631

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5351

"Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxy- $\beta$ -amino-propan-1,1-diphosphonsäuren"

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxy- $\beta$ -amino-propan-1,1-diphosphonsäuren, wobei die Aminogruppe durch niedrigere Alkylreste substituiert sein kann.

Aus der deutschen Patentschrift 2 130 794 ist es bekannt, 1-Hydroxy- $\beta$ -amino-propan-1,1-diphosphonsäure durch Umsetzung von  $\beta$ -Alanin oder Poly- $\beta$ -Alanin mit einem Gemisch aus Phosphor-trichlorid und phosphoriger Säure in Gegenwart oder in Abwesenheit eines organischen Verdünnungsmittels herzustellen. Vorzugsweise wird in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels wie Chlorbenzol gearbeitet, um Schwierigkeiten beim Rühren des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Bei der Umsetzung entstehen jedoch gelb-rote Nebenprodukte in Form von amorphen Phosphorsauerstoffverbindungen unbekannter Struktur, deren Abtrennung vor allem in Gegenwart von Chlorbenzol sehr aufwendig ist. Bei der Herstellung größerer Mengen ist zu berücksichtigen, daß diese Phosphorverbindungen gefährliche, leicht entzündliche Nebenprodukte darstellen.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile vermeiden kann, wenn man sich des nachstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von 1-Hydroxy- $\beta$ -amino-propan-1,1-diphosphonsäuren bedient. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Poly- $\beta$ -alanin oder  $\beta$ -Alanin, wobei die Aminogruppe durch niedrigere

809830/0291

3

Alkylreste substituiert sein kann, mit einem Gemisch aus phosphoriger Säure und  $\text{POCl}_3$  umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend hydrolysiert.

Poly- $\beta$ -Alanin, welches aus Acrylnitril und Ameisensäure entsteht, wird bei dieser Reaktion zu  $\beta$ -Alanin hydrolysiert, das dann weiter zur 1-Hydroxy-3-amino-propan-1,1-diphosphonsäure reagiert.

Außer  $\beta$ -Alanin können auch als Ausgangsprodukte solche  $\beta$ -Alanine verwendet werden, deren an der Aminogruppe befindlichen Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch niedrigere Alkylreste wie Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppen ersetzt sind.

Zweckmäßigerweise werden pro Mol  $\beta$ -Alanin 0,5 bis 2 Mol, vorzugsweise 1 - 2 Mol, phosphoriger Säure sowie 0,5 bis 2 Mol, vorzugsweise 1 - 2 Mol,  $\text{POCl}_3$  eingesetzt. Dabei hat sich gezeigt, daß  $\text{POCl}_3$  teilweise, d. h. etwa bis zur Hälfte durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  ersetzt werden kann.

Gewünschtenfalls können Verdünnungsmittel wie Chlorbenzol, Tetrachloräthan, Tetrachloräthylen, Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden, vorzugsweise wird jedoch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 80 und 130° C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Wasser hydrolysiert.

Aus der wäßrigen Lösung kristallisieren die 3-Amino-1-hydroxy-propan-1,1-diphosphonsäuren aus. Die Ausbeute läßt sich noch durch Abtrennen der Mutterlauge und Versetzen mit Alkohol oder Aceton steigern.

Die anfallenden 1-Hydroxy-3-amino-propan-1,1-diphosphonsäuren sind gute Komplexbildner, die auch in unterstöchiometrischen Mengen wirksam sind. Sie können daher in Reinigungs- oder Wasserbehandlungsmitteln Anwendung finden.

809830/0291

4

Beispiel 1

In eine Mischung von 82,8 g (1 Mol) 99%ige phosphorige Säure und 153,5 g (1 Mol) Phosphorylchlorid wurden langsam 89.1 g (0,5 Mol) 81,4%ige Diäthylaminopropionsäure eingetragen, wobei die Temperatur maximal auf 40° C anstieg. Nach der Zugabe wurde stufenweise auf 100° C erhitzt und das Reaktionsgemisch 4 Std. bei dieser Temperatur belassen. Während dieser Zeit wurde das Produkt zunehmend viskoser und schließlich fest; jedoch wurden keine gelben "Phosphorpolymeren" gebildet. Nach dem Abkühlen wurden zur Hydrolyse 300 ml Wasser zugesetzt und die Lösung bis auf ein Gesamtvolumen von ca. 250 ml verkocht. Durch Eintropfen der Lösung in Äthylalkohol wurde die Diphosphonsäure ausgefällt. Es wurden 83.1 g = 57.1 % 3-Diäthylamino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure erhalten.

Molgewicht lt. pH-Titration = 289.1; ber. 291

Schmelzpunkt: 202° C

gef. C	28.80	H	6.44	N	4.99	P	21.27
ber.	28.87		6.53		4.81		21.31

Beispiel 2

Gemische von  $\beta$ -Alanin mit  $H_3PO_3$  und  $POCl_3$  ( und ggfs.  $P_2O_5$  ), die in unterschiedlicher Reihenfolge zusammengegeben werden können, wurden bei den in nachfolgender Tabelle angegebenen Molverhältnissen, Zeiten und Temperaturen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mit der ausreichenden Menge Wasser in der Hitze hydrolysiert. Nach Abkühlen auf -5 bis +10° C wurde die auskristallisierte Diphosphonsäure abgetrennt. Durch Behandeln der Mutterlauge mit Fällungsmitteln wie Alkohol und Aceton läßt sich die Ausbeute noch merklich steigern. Die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten sind ohne Fällung erhalten worden.

/4

809830/0291

5

2702631

Tabelle

MV $\beta$ -Alanin : $H_3PO_3$ : $POCl_3$ : $P_2O_5$					Reaktions- dauer(Std)	Tempe- ratur °C	Ausbeute %
1	:	1	:	1 : 0	5	100	48
1	:	1	:	1 : 0	2	100	38
1	:	2	:	2 : 0	3	90	47
1.5	:	1	:	1 : 0	4	105	45
1	:	1	:	0.5 : 0.5	4	120	36

/5

809830/0291